

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
4. August 2005 (04.08.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/070979 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08F 220/00**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/014389

(22) Internationales Anmeldedatum:
17. Dezember 2004 (17.12.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 004 209.8 27. Januar 2004 (27.01.2004) DE
04023002.1 28. September 2004 (28.09.2004) EP

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **MERCK PATENT GMBH** [DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **KOCH, Matthias** [DE/DE]; Taunusstrasse 56, 65183 Wiesbaden (DE). **KHRENOV, Victor** [RU/DE]; Dotzheimer Strasse 99a, 65197 Wiesbaden (DE). **KLAPPER, Markus** [DE/DE]; Sattlerweg 27, 55128 Mainz (DE). **MUELLEN, Klaus** [DE/DE]; Geisbergstrasse 139, 50939 Koeln (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **MERCK PATENT GMBH**; Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: USE OF STATISTICAL COPOLYMERS

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON STATISTISCHEN COPOLYMEREN

WO 2005/070979 A1

(57) Abstract: The invention relates to the use of statistical copolymers, comprising at least one structural unit with hydrophobic groups and at least one structural unit with hydrophilic groups, as emulsifiers, in particular, for the synthesis of nanoparticles and a production method for such particles with the steps a) production of an inverse emulsion containing one or several water-soluble precursors for the nanoparticles, or a melt, from a statistical copolymer of one monomer with hydrophobic groups and at least one monomer with hydrophilic groups and b) the generation of particles.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft die Verwendung von statistischen Copolymeren enthaltend mindestens eine Struktureinheit mit hydrophoben Resten und mindestens eine Struktureinheit mit hydrophilen Resten als Emulgatoren, insbesondere bei der Synthese von Nanopartikeln, sowie Herstellverfahren für solche Partikel bei dem in einem Schritt a) eine inverse Emulsion, enthaltend einen oder mehrere wasserlösliche Precursoren für die Nanopartikel oder eine Schmelze, mit Hilfe eines statistischen Copolymeren aus mindestens einem Monomer mit hydrophoben Resten und mindestens einem Monomer mit hydrophilen Resten hergestellt wird und in einem Schritt b) Partikel erzeugt werden.

- 1 -

Verwendung von statistischen Copolymeren

Die Erfindung betrifft die Verwendung von statistischen Copolymeren als Emulgatoren, insbesondere bei der Synthese von Nanopartikeln, sowie Herstellverfahren für solche Partikel.

Das Einarbeiten anorganischer Nanopartikel in eine Polymermatrix kann nicht nur die mechanischen Eigenschaften, wie z. B. Schlagzähigkeit, der Matrix beeinflussen, sondern verändert auch ihre optischen Eigenschaften, wie z.B. wellenlängen-abhängige Transmission, Farbe (Absorptionsspektrum) und Brechzahl. In Mischungen für optische Anwendungen spielt die Teilchengröße eine wichtige Rolle, da die Zugabe eines Stoffes mit einer Brechzahl, die von der Brechzahl der Matrix abweicht, zwangsläufig zu Lichtstreuung und letztlich zu Lichtundurchlässigkeit führt. Dabei zeigt die Abnahme der Intensität von Strahlung einer definierten Wellenlänge beim Durchtritt durch ein Gemisch eine starke Abhängigkeit vom Durchmesser der anorganischen Partikel.

Die Entwicklung geeigneter Nanomaterialien zur Dispersion in Polymeren erfordert nicht nur die Kontrolle der Teilchengröße; sondern auch der Oberflächeneigenschaften der Teilchen. Ein einfaches Vermischen (z.B. durch Extrusion) von hydrophilen Partikeln mit einer hydrophoben Polymermatrix führt zu einer ungleichmäßigen Verteilung der Partikel im gesamten Polymer und zudem zu ihrer Aggregation. Für das homogene Einarbeiten anorganischer Partikel in Polymere muss deren Oberfläche daher zumindest hydrophob verändert sein. Zusätzlich zeigen insbesondere die nanopartikulären Materialen eine große Tendenz Agglomerate zu bilden, die auch bei einer nachträglichen Oberflächenbehandlung bestehen bleiben.

- 2 -

Überraschend wurde jetzt gefunden, dass es gelingt Nanopartikel direkt mit einer geeigneten Oberflächenmodifikation nahezu agglomeratfrei aus Emulsionen zu fällen, wenn als Emulgator bestimmte statistische Copolymer eingesetzt werden.

Ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung von statistischen Copolymeren enthaltend mindestens eine Struktureinheit mit hydrophoben Resten und mindestens eine Struktureinheit mit hydrophilen Resten als Emulgator, insbesondere bei der Synthese von Nanopartikeln aus Emulsionen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung polymermodifizierter Nanopartikel, das dadurch gekennzeichnet ist, dass in einem Schritt a) eine inverse Emulsion, enthaltend einen oder mehrere wasserlösliche Precursoren für die Nanopartikel oder eine Schmelze, mit Hilfe eines statistischen Copolymeren aus mindestens einem Monomer mit hydrophoben Resten und mindestens einem Monomer mit hydrophilen Resten hergestellt wird und in einem Schritt b) Partikel erzeugt werden.

Die Emulsionstechnik zur Erzeugung von Nanopartikeln ist im Prinzip bekannt. So beschreibt M. P. Pilani; J. Phys. Chem. 1993, 97, 6961-6973 die Herstellung von Halbleiterpartikeln, wie CdSe, CdTe und ZnS in inversen Emulsionen.

Allerdings erfordern die Synthesen der anorganischen Materialien oft hohe Salzkonzentrationen an Precursormaterialien in der Emulsion, wobei die Konzentration zusätzlich während der Reaktion schwankt. Niedermolekulare Tenside reagieren auf solch hohe Salzkonzentrationen, so dass die Stabilität der Emulsionen gefährdet ist (Paul Kent and Brian R. Saunders; Journal of Colloid and Interface Science 242, 437-442 (2001)). Insbesondere die Steuerung der

- 3 -

Partikelgrößen gelingt nur noch bedingt (M.-H. Lee, C. Y. Tai, C. H. Lu, Korean J. Chem. Eng. 16, 1999, 818-822).

K. Landfester (Adv. Mater. 2001, 13, No. 10, 765- 768) schlägt die Verwendung von hochmolekularen Tensiden (PEO-PS-Blockcopolymere) in Kombination mit Ultraschall zur Erzeugung von Nanopartikeln im Teilchengrößenbereich von etwa 150 bis etwa 300 nm aus Metallsalzen vor.

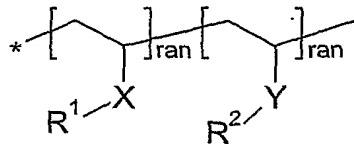
Durch die Auswahl von statistischen Copolymeren aus mindestens einem Monomer mit hydrophoben Resten und mindestens einem Monomer mit hydrophilen Resten ist es jetzt gelungen Emulgatoren zu Verfügung zu stellen, welche die Herstellung von anorganischen Nanopartikeln aus inversen Emulsionen unter Kontrolle der Teilchengröße und Teilchengrößenverteilung ermöglichen. Gleichzeitig gelingt es durch die Verwendung dieser neuen Emulgatoren die Nanopartikel nahezu Agglomerat-frei aus den Dispersionen zu isolieren, da die individuellen Partikel sich unmittelbar Polymer-beschichtet bilden. Darüberhinaus lassen sich die mit dieser Methode erhältlichen Nanopartikel besonders einfach und gleichmäßig in Polymeren dispergieren, wobei insbesondere eine unerwünschte Beeinträchtigung der Transparenz solcher Polymere im sichtbaren Licht weitgehend vermieden werden kann.

Die erfindungsgemäß bevorzugt einzusetzenden statistischen Copolymeren zeigen dabei ein Gewichtsverhältnis von Struktureinheiten mit hydrophoben Resten zu Struktureinheiten mit hydrophilen Resten in den statistischen Copolymeren das im Bereich 1:2 bis 500:1, vorzugsweise im Bereich 1:1 bis 100:1 und insbesondere bevorzugt im Bereich 7:3 bis 10:1 liegt. Das gewichtsmittlere Molgewicht der statistischen Copolymeren liegt üblicherweise im Bereich von $M_w = 1000$ bis 1 000 000 g/mol, vorzugsweise im Bereich von 1 500 bis

- 4 -

100 000 g/mol und insbesondere bevorzugt im Bereich 2 000 bis 40 000 g/mol.

Es hat sich dabei gezeigt, dass insbesondere Copolymeren, welche der Formel I entsprechen, wobei



I

X und Y den Resten üblicher nichtionischer oder ionischer Monomere entsprechen und

R¹ steht für Wasserstoff oder eine hydrophobe Seitengruppe, vorzugsweise ausgewählt aus den verzweigten oder unverzweigten Alkylresten mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen bei denen ein oder mehrere, vorzugsweise alle H-Atome durch Fluor-Atome ersetzt sein können, und

R² steht für eine hydrophile Seitengruppe, die vorzugsweise einen Phosphonat-, Sulfonat-, Polyol- oder Polyether-Rest aufweist, und wobei innerhalb eines Moleküls -X-R¹ und -Y-R² jeweils mehrere verschiedene Bedeutungen haben können, die erfindungsgemäß Anforderungen in besonderer Weise erfüllen.

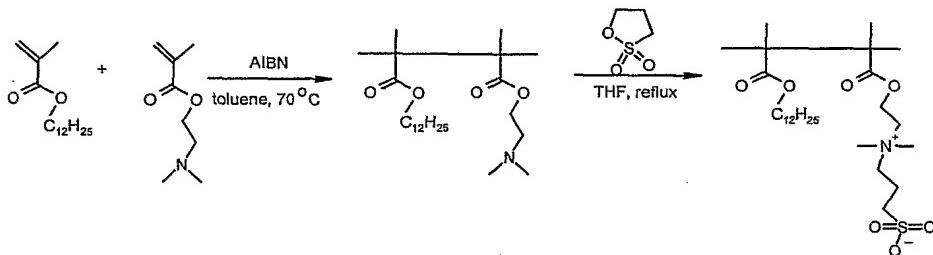
Insbesondere bevorzugt sind erfindungsgemäß solche Polymere, bei denen -Y-R² steht für eine Betainstruktur.

Dabei sind solche Polymere gemäß Formel I wiederum besonders bevorzugt, bei denen X und Y unabhängig voneinander stehen für -O-, -C(=O)-O-, -C(=O)-NH-, -(CH₂)_n-, Phenyl, Naphthyl oder Pyridyl. Weiter lassen sich Polymere bei denen mindestens eine Struktureinheit mindestens ein quarternäres Stickstoffatom enthält, wobei R² vorzugsweise steht für eine Seitengruppe -(CH₂)_m-

- 5 -

$(N^+(CH_3)_2)-(CH_2)_n-SO_3^-$ oder eine Seitengruppe $-(CH_2)_m-(N^+(CH_3)_2)-(CH_2)_n-PO_3^{2-}$, wobei m steht für eine ganze Zahl aus dem Bereich von 1 bis 30, vorzugsweise aus dem Bereich 1 bis 6, insbesondere bevorzugt 2, und n steht für eine ganze Zahl aus dem Bereich von 1 bis 30, vorzugsweise aus dem Bereich 1 bis 8, insbesondere bevorzugt 3, vorteilhaft einsetzen.

Insbesondere bevorzugt einzusetzende statistische Copolymere lassen sich dabei nach folgendem Schema herstellen:



Dabei werden die gewünschten Mengen von Laurylmethacrylat (LMA) und Dimethylaminoethylmethacrylat (DMAEMA) nach bekannten Verfahren, vorzugsweise in Toluol radikalisch durch AIBN-Zusatz copolymerisiert. Anschließend wird eine Betainstruktur durch Umsetzung des Amins mit 1,3-Propansulton nach bekannten Methoden erhalten.

Alternative bevorzugt einzusetzende Copolymere können Styrol, Vinylpyridin, Vinylpyridin, halogeniertes Styrol oder Methoxystyrol enthalten, wobei diese Beispiele keine Einschränkung darstellen. In einer anderen ebenfalls bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden Polymere verwendet, die dadurch gekennzeichnet sind, dass mindestens eine Struktureinheit ein Oligo- oder Polymer, vorzugsweise ein Makromonomer ist, wobei Polyether,

- 6 -

Polyolefine und Polyacrylate als Makromonomere insbesondere bevorzugt sind.

Als Precursoren für die anorganischen Nanopartikel lassen sich wasserlösliche Metall-Verbindungen, vorzugsweise Silicium-, Cer-, Cobalt-, Chrom-, Nickel-, Zink-, Titan-, Eisen-, Yttrium- und / oder Zirconium-Verbindungen einsetzen, wobei diese Precursoren vorzugsweise zur Herstellung entsprechender Metalloxid-Partikel vorzugsweise mit einer Säure oder Lauge umgesetzt werden. Dabei können Mischoxide in einfacher Weise durch geeignete Mischung der entsprechenden Precursoren erhalten werden. Die Auswahl geeigneter Precursoren bereitet dem Fachmann dabei keine Schwierigkeiten, es sind alle Verbindungen geeignet, die sich zur Fällung der entsprechenden Zielverbindungen aus wässriger Lösung eignen. Eine Übersicht geeigneter Precursoren zur Herstellungen von Oxiden ist beispielsweise in Tabelle 6 in K. Osseo-Asare „Microemulsion-mediated Synthesis of nanosize Oxide Materials“ in: Kumar P., Mittal KL, (editors), Handbook of microemulsion science and technology, New York: Marcel Dekker, Inc., pp. 559-573 gegeben, deren Inhalt ausdrücklich zum Offenbarungsgehalt der vorliegenden Anmeldung gehört.

Hydrophile Schmelzen können ebenfalls als Precursoren für Nanopartikel im Sinne dieser Erfindung dienen. Eine chemische Umsetzung zur Erzeugung der Nanopartikel ist in diesem Fall nicht zwingend erforderlich.

Insbesondere können auch Alkali- oder Erdalkalisilicate, vorzugsweise Natriumsilicate als Precursoren mit Säure oder Lauge zu Siliciumdioxid umgesetzt werden.

- 7 -

In ebenfalls bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung wird mindestens eine lösliche Verbindung eines edlen Metalls, vorzugsweise Silbernitrat, mit einem Reduktionsmittel, vorzugsweise Citronensäure zu dem Metall umgesetzt.

Zur Herstellung von nanopartikulären Metallsulfiden, die erfindungsgemäß ebenfalls bevorzugt ist, wird eine lösliche Metallverbindung, vorzugsweise eine lösliche Pb-, Cd-, Zn-Verbindung mit Schwefelwasserstoff zu dem Metallsulfid umgesetzt.

In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird eine lösliche Metallverbindung, wie vorzugsweise z. B. Calciumchlorid, mit Kohlendioxid zu einem nanopartikulären Metallcarbonat umgesetzt.

Insbesondere bevorzugt hergestellte Nanopartikel sind solche, die im wesentlichen aus Oxiden bzw. Hydroxiden von Silicium-, Cer-, Cobalt-, Chrom-, Nickel-, Zink-, Titan-, Eisen-, Yttrium- und / oder Zirconium bestehen.

Vorzugsweise weisen die Partikel eine mittlere Teilchengröße bestimmt mittels dynamischer Lichtstreuung bzw. Transmisionselektronenmikroskop von 3 bis 200 nm, insbesondere von 20 bis 80 nm und ganz besonders bevorzugt von 30 bis 50 nm auf. In speziellen ebenfalls bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung ist die Verteilung der Teilchengrößen eng, d.h. die Schwankungsbreite beträgt weniger als 100 % des Mittelwertes, insbesondere bevorzugt maximal 50 % des Mittelwertes.

Im Sinne der Verwendung dieser Nanopartikel zum UV-Schutz in Polymeren ist es insbesondere bevorzugt, wenn die Nanopartikel ein

- 8 -

Absorptionsmaximum im Bereich 300 – 500 nm, vorzugsweise im Bereich bis 400 nm aufweisen, wobei besonders bevorzugte Nanopartikel insbesondere im UV-A-Bereich Strahlung absorbieren.

Die Durchführung der Emulsionsverfahrens kann dabei auf verschiedenen Wegen erfolgen:

Wie bereits ausgeführt erfolgt die Erzeugung von Partikeln im Schritt b) üblicherweise durch Umsetzung der Precursoren oder durch Abkühlen der Schmelze. Dabei können die Precursoren je nach gewählter Verfahrensvariante mit einer Säure, einer Lauge, einem Reduktions- oder Oxidationsmittel umgesetzt werden.

Zur Erzeugung von Partikeln im gewünschten Teilchengrößenbereich ist es insbesondere vorteilhaft, wenn die Tröpfchengröße in der Emulsion im Bereich von 5 bis 500 nm, vorzugsweise im Bereich von 10 bis 200 nm liegt. Die Einstellung der Tröpfchengröße im gegebenen System erfolgt dabei in der dem Fachmann bekannten Weise, wobei die Ölphase vom Fachmann individuell auf das Reaktionssystem abgestimmt wird. Für die Herstellung von ZnO-Partikeln haben sich beispielsweise Toluol und Cyclohexan als Ölphase bewährt.

In bestimmten Fällen kann es dabei hilfreich sein, wenn neben dem statistischen Copolymeren ein weiterer Coemulgator, vorzugsweise ein nicht-ionisches Tensid eingesetzt wird. Bevorzugte Coemulgatoren sind gegebenenfalls ethoxylierte oder propoxylierte, längerkettige Alkanole oder Alkylphenole mit unterschiedlichen Ethoxylierungs- bzw. Propoxylierungsgraden (z. B. Addukte mit 0 bis 50 mol Alkylenoxid).

Auch Dispergierhilfsmittel können vorteilhaft eingesetzt werden, wobei vorzugsweise wasserlösliche hochmolekulare organische

- 9 -

Verbindungen mit polaren Gruppen, wie Polyvinylpyrrolidon, Copolymerisate aus Vinylpropionat oder -acetat und Vinylpyrrolidon, teilverseifte Copolymeriste aus einem Acrylester und Acrylnitril, Polyvinylalkohole mit unterschiedlichem Restacetat-Gehalt, Zelluloseether, Gelatine, Blockcopolymere, modifizierte Stärke, niedermolekulare, carbon- und/oder sulfonsäuregruppenhaltigen Polymerisate oder Mischungen dieser Stoffe verwendet werden.

Besonders bevorzugte Schutzkolloide sind Polyvinylalkohole mit einem Restacetat-Gehalt von unter 40, insbesondere 5 bis 39 Mol.-% und/oder Vinylpyrrolidon-/Vinylpropionat-Copolymere mit einem Vinylestergehalt von unter 35, insbesondere 5 bis 30 Gew.-%.

Durch die Einstellung der Reaktionsbedingungen, wie Temperatur, Druck, Reaktionsdauer lassen sich gezielt die gewünschten Eigenschaftskombinationen der benötigten Nanopartikel einstellen. Die entsprechende Einstellung dieser Parameter bereitet dem Fachmann keinerlei Schwierigkeiten. Beispielsweise kann für viele Zwecke bei Normaldruck und Raumtemperatur gearbeitet werden.

In einer bevorzugten Verfahrensvariante wird im Schritt b) eine zweite Emulsion, in der ein Reaktionspartner für die Precursoren emulgiert vorliegt, mit der Precursor-Emulsion aus Schritt a) vermischt. Dieses 2-Emulsions-Verfahren erlaubt die Herstellung von Partikeln mit besonders enger Partikelgrößenverteilung. Dabei kann es insbesondere vorteilhaft sein, wenn die beiden Emulsionen durch Ultraschalleinwirkung miteinander vermischt werden.

In einer anderen, ebenfalls bevorzugten Verfahrensvariante wird die Precursor-Emulsion in Schritt b) mit einem Fällungsmittel versetzt, dass in der kontinuierlichen Phase der Emulsion löslich ist. Die Fällung erfolgt dann durch Diffundieren des Fällungsmittels in die

- 10 -

Precursor-enthaltenden Micellen. Beispielsweise können so Titandioxid-Partikel erhalten werden durch Diffundieren von Pyridin in Titanchlorid-enthaltende Micellen bzw. Silber-Partikel durch Diffundieren von langkettigen Aldehyden in Silbernitrat-enthaltende Micellen.

Die erfindungsgemäßen Nanopartikel werden insbesondere in Polymeren verwendet. Polymere in welche die erfindungsgemäßen Nanopartikel gut eingearbeitet werden können sind dabei insbesondere Polycarbonat (PC), Polyethylenterephthalat (PETP), Polyimid (PI), Polystyrol (PS), Polymethylmethacrylat (PMMA) oder Copolymeren, die mindestens einen Anteil eines der genannten Polymere enthalten.

Die Einarbeitung kann dabei durch übliche Methoden zur Herstellung von Polymerzubereitungen erfolgen. Beispielsweise kann das Polymermaterial mit erfindungsgemäßen Nanopartikeln, vorzugsweise in einem Extruder oder Kneter, vermischt werden.

Je nach verwendetem Polymer können auch Kneter eingesetzt werden.

Ein besonderer Vorzug der erfindungsgemäßen Partikel besteht dabei darin, dass zur homogenen Verteilung der Partikel in dem Polymer nur ein im Vergleich zu dem Stand der Technik geringer Energieeintrag erforderlich ist.

Dabei kann es sich bei den Polymeren auch um Dispersionen von Polymeren, wie beispielsweise Lacke handeln. Hier kann die Einarbeitung durch übliche Mischvorgänge erfolgen.

Weiter eignen sich die erfindungsgemäßen Polymerzubereitungen enthaltend die Nanopartikel insbesondere auch zur Beschichtung von Oberflächen. Damit lässt sich die Oberfläche bzw. das unter der

- 11 -

Beschichtung liegende Material beispielsweise vor UV-Strahlung schützen.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie zu begrenzen.

- 12 -

Beispiele

Beispiel 1: Synthese der Makrotenside.

Der erste Schritt beinhaltet die Synthese eines statistischen Copolymers aus Dodecyl Methacrylat (Laurylmethacrylat; LMA) und Dimethylaminoethylmethacrylat (DMAEMA). Die Kontrolle des Molekulargewichts kann erreicht werden durch Zugabe von Mercaptoethanol. Das so erhaltene Copolymer wird mit 1,3-Propansultone modifiziert, um gesättigte Gruppen zuzuführen.

Dazu werden 7 g LMA und DMAEMA, in einer Menge entsprechend unten stehender Tabelle 1, in 12 g Toluol vorgelegt und unter Argon bei 70°C nach Reaktionsstart durch Zugabe von 0,033 g AIBN in 1 mL Toluol radikalisch polymerisiert. Dabei kann das Kettenwachstum durch Zugabe von 2-Mercaptoethanol gesteuert werden (s. Tabelle 1). Das Rohpolymer wird gewaschen, gefriergetrocknet und anschließend mit 1,3-Propansulton, wie in V. Butun, C. E. Bennett, M. Vamvakaki, A. B. Lowe, N. C. Billingham, S. P. Armes, J. Mater. Chem., 1997, 7(9), 1693–1695 beschrieben, umgesetzt.

Die Charakterisierung der resultierenden Polymere findet sich in Tabelle 1.

Tabelle 1: Eingesetzte Mengen an Monomeren und Charakterisierung der erhaltenen Polymere

	DMAEMA [g]	DMAEMA im Polymer [mol-%]	1- Mercapto ethanol [g]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	Betain- Gruppe n [mol-%]

- 13 -

E1	1,08	19	0,033	18000	31000	16
E2	1,08	19	0,011	28000	51000	19
E3	1,08	21	0,066	13000	21000	21
E4	1,09	20	---	59000	158000	14,6
E5	0,48	10,7	---	52000	162000	7,5

Beispiel 2: Fällung von ZnO-Partikeln

Die Fällung von ZnO-Partikeln erfolgt nach folgender Methode:

1. Herstellung jeweils einer inversen Emulsion einer wässrigen Lösung von 0,4g Zn(AcO)₂*2H₂O in 1,1g Wasser (Emulsion 1) und 0,15g NaOH in 1,35g Wasser (Emulsion 2) mittels Ultraschall. Emulsion 1 und Emulsion 2 enthalten jeweils 150 mg eines statistischen Copolymeren E1 – E5 aus Tabelle 1.
2. Ultraschallbehandlung des Gemisches aus Emulsion 1 und Emulsion 2 und anschließende Trocknung.
3. Reinigung von Natriumacetat durch Waschen des erhaltenen Feststoffes mit Wasser.
4. Trocknung und Wiederdispergierung des durch den Emulgator an der Oberfläche funktionalisierten Pulvers durch Rühren in Toluol.

FT-IR Spektroskopie und Röntgenbeugung weisen die Entstehung von ZnO nach. Weiterhin sind im Röntgendiagramm keine Reflexe von Natriumacetat sichtbar.

Somit führt Beispiel 2 zu einem Produkt, das aus dem synthetisierten Makrotensid und Zinkoxidpartikeln besteht.

Copolymer	Durchmesser [nm] (Lichtstreuung)	Varianz [nm]	Anteil ZnO (w%)
E1	37	30	30,3

- 14 -

E2	66	53	30,5
E3	50	41	32

Vergleichsbeispiel 2a: Verwendung des Emulgators ABIL EM 90®

Die Durchführung gemäß Beispiel 2 mit den kommerziell erhältlichen Emulgator ABIL EM 90® (Cetyl Dimethicone Copolyol, Fa. Goldschmidt) anstelle des statischen Copolymeren aus Beispiel 1 führt nicht zu einer stabilen Emulsion. Die erhaltenen Teilchen zeigen Durchmesser zwischen 500 und 4000 nm.

Beispiel 3: Fällung von Siliciumdioxid

Die Fällung von SiO₂-Partikeln erfolgt nach folgender Methode:

1. Herstellung jeweils einer inversen Emulsion einer wässrigen Lösung von Na₂SiO₃ (Emulsion 1) und H₂SO₄ (Emulsion 2) mittels Ultraschall (Konzentrationen entsprechend der Tabelle 2).
2. Ultraschallbehandlung des Gemisches aus Emulsion 1 und Emulsion 2 und anschließende Trocknung.
3. Reinigung durch Waschen des erhaltenen Feststoffes mit Wasser.
4. Trocknung und Wiederdispersierung des erhaltenen Pulvers.

FT-IR Spektroskopie und Röntgenbeugung weisen die Entstehung von SiO₂ und das Nicht-Vorhandensein /Fehlen von Natriumsilicat nach.

Somit führt die Stufe zu einem Produkt, das aus dem synthetisierten Makrotensid und Siliciumdioxidpartikeln besteht.

Tabelle 2: Zusammensetzung der Emulsionen und Charakterisierung der Produkte

Versuch	Emulsion E1	Emulsion E2	Teilchen-	Standard-
---------	-------------	-------------	-----------	-----------

- 15 -

			größe der Nano- partikel [nm]	abweichung [nm]
3a	0,15 g Polymer-tensid (E4); 11,7 g Toluol; 1,25 g Wasser; 1,25 g Na ₂ SiO ₃	0,15 g Polymer-tensid (E4); 11,7 g Toluol; 2,2 g Wasser; 0,3 g H ₂ SO ₄	59	19
3b	0,15 g Polymer-tensid (E4); 11,7 g Toluol; 1,25 g Wasser; 1,00 g Na ₂ SiO ₃	0,15 g Polymer-tensid (E4); 11,7 g Toluol; 1,76 g Wasser; 0,24 g H ₂ SO ₄	40	15
3c	0,15 g Polymer-tensid (E4); 11,7 g Toluol; 0,75 g Wasser; 0,75 g Na ₂ SiO ₃	0,15 g Polymer-tensid (E4); 11,7 g Toluol; 1,32 g Wasser; 0,18 g H ₂ SO ₄	50	20
3d	0,15 g Polymer-tensid (E5); 11,7 g Toluol; 0,75 g Wasser; 0,75 g Na ₂ SiO ₃	0,15 g Polymer-tensid (E5); 11,7 g Toluol; 1,32 g Wasser; 0,18 g H ₂ SO ₄	43	15
3e	0,15 g Polymer-tensid (E5); 11,7 g Toluol; 1,25 g Wasser; 1,25 g Na ₂ SiO ₃	0,15 g Polymer-tensid (E5); 11,7 g Toluol; 2,2 g Wasser; 0,3 g H ₂ SO ₄	53	12
3f	0,15 g Polymer-tensid (E5); 11,7 g Toluol; 1,0 g Wasser; 1,0 g Na ₂ SiO ₃	0,15 g Polymer-tensid (E5); 11,7 g Toluol; 1,76 g Wasser; 0,24 g H ₂ SO ₄	93	30

- 16 -

Beispiel 4: Polymerzubereitung

Eine Dispersion der Partikel aus Beispiel 2-E1 in PMMA-Lack wird durch Mischen hergestellt, auf Glassubstrate aufgetragen und getrocknet. Der ZnO-Anteil nach dem Trocknen liegt bei 10 Gew.-%. Die Filme zeigen eine kaum wahrnehmbare Trübung. Messungen mit einem UV-VIS-Spektrometer bestätigen diesen Eindruck. Die Probe zeigt abhängig von der Schichtdicke folgende Absorptionswerte (angegeben ist der Prozentsatz des eingestrahlten Lichtes der in Transmission verloren geht)

Schichtdicke	UV-A (350nm)	VIS (400 nm)
1,2µm	35%	4%
1,6µm	40%	5%
2,2µm	45%	7%

Vergleich:

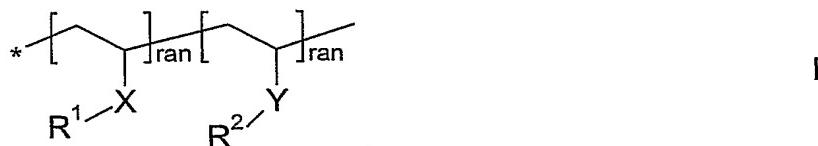
(ZnO (reinst., Fa. Merck) in PMMA-Lack wie oben)

2µm	64%	46%
-----	-----	-----

- 17 -

Patentansprüche

1. Verwendung von statistischen Copolymeren enthaltend mindestens eine Struktureinheit mit hydrophoben Resten und mindestens eine Struktureinheit mit hydrophilen Resten als Emulgator.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymeren als Emulgator bei der Synthese von Nanopartikeln aus Emulsionen verwendet werden.
3. Verwendung nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis von Struktureinheiten mit hydrophoben Resten zu Struktureinheiten mit hydrophilen Resten in den statistischen Copolymeren im Bereich 1:2 bis 500:1, vorzugsweise im Bereich 1:1 bis 100:1 und insbesondere bevorzugt im Bereich 7:3 bis 10:1 liegt.
4. Verwendung nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das gewichtsmittlere Molgewicht der statistischen Copolymeren im Bereich von $M_w = 1000$ bis 1 000 000 g/mol, vorzugsweise im Bereich von 1 500 bis 100 000 g/mol und insbesondere bevorzugt im Bereich 2 000 bis 40 000 g/mol liegt.
5. Verwendung nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymeren der Formel I entsprechen, wobei



- 18 -

X und Y den Resten üblicher nichtionischer oder ionischer Monomere entsprechen und

R¹ steht für Wasserstoff oder eine hydrophobe Seitengruppe, vorzugsweise ausgewählt aus den verzweigten oder unverzweigten Alkylresten mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen bei denen ein oder mehrere, vorzugsweise alle H-Atome durch Fluor-Atome ersetzt sein können, und

R² steht für eine hydrophile Seitengruppe, die vorzugsweise einen Phosphonat-, Sulfonat-, Polyol- oder Polyether-Rest aufweist, und wobei innerhalb eines Moleküls -X-R¹ und -Y-R² jeweils mehrere verschiedene Bedeutungen haben können.

6. Verwendung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass X und Y unabhängig voneinander stehen für -O-, -C(=O)-O-, -C(=O)-NH-, -(CH₂)_n-, Phenyl oder Pyridyl.
7. Verwendung nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Struktureinheit mindestens ein quarternäres Stickstoffatom enthält, wobei R² vorzugsweise steht für eine Seitengruppe -(CH₂)_m-(N⁺(CH₃)₂)-(CH₂)_n-SO₃⁻ oder eine Seitengruppe -(CH₂)_m-(N⁺(CH₃)₂)-(CH₂)_n-PO₃²⁻, wobei m steht für eine ganze Zahl aus dem Bereich von 1 bis 30, vorzugsweise aus dem Bereich 1 bis 6, insbesondere bevorzugt 2, und n steht für eine ganze Zahl aus dem Bereich von 1 bis 30, vorzugsweise aus dem Bereich 1 bis 8, insbesondere bevorzugt 3.
8. Verwendung nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Struktureinheit ein Oligo- oder Polymer, vorzugsweise ein Makromonomer ist, wobei Polyether, Polyolefine und Polyacrylate als Makromonomere insbesondere bevorzugt sind.

- 19 -

9. Verfahren zur Herstellung polymermodifizierter Nanopartikel, dadurch gekennzeichnet, dass in einem Schritt a) eine inverse Emulsion, enthaltend einen oder mehrere wasserlösliche Precursoren für die Nanopartikel oder eine Schmelze, mit Hilfe eines statistischen Copolymeren aus mindestens einem Monomer mit hydrophoben Resten und mindestens einem Monomer mit hydrophilen Resten hergestellt wird und in einem Schritt b) Partikel erzeugt werden.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Erzeugung von Partikeln im Schritt b) durch Umsetzung der Precursoren oder durch Abkühlen der Schmelze erfolgt.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Precursoren mit einer Säure, einer Lauge, einem Reduktions- oder Oxidationsmittel umgesetzt werden.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass ein Natriumsilicat als Precursor mit einer Säure oder Lauge zu Siliciumdioxid umgesetzt wird.
13. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass eine lösliche Verbindung eines edlen Metalls, vorzugsweise Silbernitrat, mit einem Reduktionsmittel, vorzugsweise Citronensäure zu dem Metall umgesetzt wird.
14. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass eine lösliche Metallverbindung, vorzugsweise eine lösliche Pb-, Cd-, Zn-Verbindung mit Schwefelwasserstoff zu dem Metallsulfid umgesetzt wird.

- 20 -

15. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass eine lösliche Metallverbindung, vorzugsweise Calciumchlorid, mit Kohlendioxid zu einem Metallcarbonat umgesetzt wird.
16. Verfahren nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Tröpfengröße in der Emulsion im Bereich von 5 bis 500 nm, vorzugsweise im Bereich von 10 bis 200 nm liegt.
17. Verfahren nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass im Schritt b) eine zweite Emulsion, in der ein Reaktionspartner für die Precursoren emulgiert vorliegt, mit der Precursor-Emulsion aus Schritt a) vermischt wird.
18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die beiden Emulsionen durch Ultraschalleinwirkung miteinander vermischt werden.
19. Verfahren nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die ein oder mehreren Precursoren ausgewählt werden aus wasserlöslichen Metall-Verbindungen, vorzugsweise Silicium-, Cer-, Cobalt-, Chrom-, Nickel-, Zink-, Titan-, Eisen-, Yttrium- oder Zirconium-Verbindungen und die Precursoren vorzugsweise mit einer Säure oder Lauge umgesetzt werden.
20. Verfahren nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass ein Coemulgator, vorzugsweise ein nicht-ionisches Tensid eingesetzt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/014389

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F220/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category ^a	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 345 144 A (HENKEL UND CO GMBH; HENKEL KG AUF AKTIEN) 21 October 1977 (1977-10-21) the whole document -----	1, 3-8
X	WO 01/55059 A (CLARIANT GMBH) 2 August 2001 (2001-08-02) the whole document -----	1, 3-8
X	WO 00/31154 A (SOFITECH N.V; SCHLUMBERGER CANADA LIMITED; COMPAGNIE DES SERVICES DOWE) 2 June 2000 (2000-06-02) the whole document -----	1, 3-8
A	FR 2 774 096 A (VIRSOL) 30 July 1999 (1999-07-30) the whole document -----	1-20 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

^a Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 March 2005

Date of mailing of the international search report

31/03/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rouault, Y

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/014389

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 18 17 309 A1 (FARBWERKE HOECHST AG, VORM. MEISTER LUCIUS & BRUENING) 2 July 1970 (1970-07-02) the whole document -----	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

WO/EP2004/014389

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
FR 2345144	A	21-10-1977		DE 2612886 A1 AT 345986 B AT 209477 A BE 852842 A1 BR 7701297 A FR 2345144 A1 GB 1569500 A IT 1085525 B JP 52117441 A NL 7701485 A US 4128636 A	06-10-1977 10-10-1978 15-02-1978 26-09-1977 08-11-1977 21-10-1977 18-06-1980 28-05-1985 01-10-1977 28-09-1977 05-12-1978
WO 0155059	A	02-08-2001		DE 10003297 A1 AT 249403 T AU 778283 B2 AU 3540401 A BR 0107750 A DE 50100610 D1 WO 0155059 A1 EP 1263697 A1 ES 2207602 T3 PT 1263697 T US 2004024159 A1 US 2002108687 A1 ZA 200205959 A	09-08-2001 15-09-2003 25-11-2004 07-08-2001 19-11-2002 16-10-2003 02-08-2001 11-12-2002 01-06-2004 30-01-2004 05-02-2004 15-08-2002 19-11-2003
WO 0031154	A	02-06-2000		WO 0031154 A1 AU 1245999 A CA 2352104 A1 EP 1133526 A1 NO 20012539 A US 6822039 B1	02-06-2000 13-06-2000 02-06-2000 19-09-2001 20-07-2001 23-11-2004
FR 2774096	A	30-07-1999		FR 2774096 A1 AT 253602 T AU 744995 B2 AU 2168899 A BR 9908537 A CA 2318828 A1 CN 1114633 C DE 69912578 D1 DE 69912578 T2 EP 1051436 A1 ES 2211028 T3 WO 9938898 A1 HK 1034525 A1 HU 0100238 A2 JP 2002501953 T NO 20003873 A NZ 505946 A PL 341934 A1 RU 2216551 C2 SK 11042000 A3 US 6750298 B1 ZA 9900721 A	30-07-1999 15-11-2003 07-03-2002 16-08-1999 28-11-2000 05-08-1999 16-07-2003 11-12-2003 30-09-2004 15-11-2000 01-07-2004 05-08-1999 27-02-2004 28-06-2001 22-01-2002 28-07-2000 20-12-2002 07-05-2001 20-11-2003 09-04-2001 15-06-2004 29-07-1999
DE 1817309	A1	02-07-1970		NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/014389

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08F220/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	FR 2 345 144 A (HENKEL UND CO GMBH; HENKEL KG AUF AKTIEN) 21. Oktober 1977 (1977-10-21) das ganze Dokument -----	1,3-8
X	WO 01/55059 A (CLARIANT GMBH) 2. August 2001 (2001-08-02) das ganze Dokument -----	1,3-8
X	WO 00/31154 A (SOFITECH N.V; SCHLUMBERGER CANADA LIMITED; COMPAGNIE DES SERVICES DOWE) 2. Juni 2000 (2000-06-02) das ganze Dokument -----	1,3-8
A	FR 2 774 096 A (VIRSOL) 30. Juli 1999 (1999-07-30) das ganze Dokument -----	1-20 -----

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

22. März 2005

31/03/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rouault, Y

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

T/EP2004/014389

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 18 17 309 A1 (FARBWERKE HOECHST AG, VORM. MEISTER LUCIUS & BRUENING) 2. Juli 1970 (1970-07-02) das ganze Dokument -----	1-20

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

DE/EP2004/014389

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR 2345144	A	21-10-1977	DE 2612886 A1 AT 345986 B AT 209477 A BE 852842 A1 BR 7701297 A FR 2345144 A1 GB 1569500 A IT 1085525 B JP 52117441 A NL 7701485 A US 4128636 A	06-10-1977 10-10-1978 15-02-1978 26-09-1977 08-11-1977 21-10-1977 18-06-1980 28-05-1985 01-10-1977 28-09-1977 05-12-1978
WO 0155059	A	02-08-2001	DE 10003297 A1 AT 249403 T AU 778283 B2 AU 3540401 A BR 0107750 A DE 50100610 D1 WO 0155059 A1 EP 1263697 A1 ES 2207602 T3 PT 1263697 T US 2004024159 A1 US 2002108687 A1 ZA 200205959 A	09-08-2001 15-09-2003 25-11-2004 07-08-2001 19-11-2002 16-10-2003 02-08-2001 11-12-2002 01-06-2004 30-01-2004 05-02-2004 15-08-2002 19-11-2003
WO 0031154	A	02-06-2000	WO 0031154 A1 AU 1245999 A CA 2352104 A1 EP 1133526 A1 NO 20012539 A US 6822039 B1	02-06-2000 13-06-2000 02-06-2000 19-09-2001 20-07-2001 23-11-2004
FR 2774096	A	30-07-1999	FR 2774096 A1 AT 253602 T AU 744995 B2 AU 2168899 A BR 9908537 A CA 2318828 A1 CN 1114633 C DE 69912578 D1 DE 69912578 T2 EP 1051436 A1 ES 2211028 T3 WO 9938898 A1 HK 1034525 A1 HU 0100238 A2 JP 2002501953 T NO 20003873 A NZ 505946 A PL 341934 A1 RU 2216551 C2 SK 11042000 A3 US 6750298 B1 ZA 9900721 A	30-07-1999 15-11-2003 07-03-2002 16-08-1999 28-11-2000 05-08-1999 16-07-2003 11-12-2003 30-09-2004 15-11-2000 01-07-2004 05-08-1999 27-02-2004 28-06-2001 22-01-2002 28-07-2000 20-12-2002 07-05-2001 20-11-2003 09-04-2001 15-06-2004 29-07-1999
DE 1817309	A1	02-07-1970	KEINE	